

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-349937

(43)Date of publication of application : 21.12.1999

(51)Int.Cl.

C09K 11/56  
H01J 29/20

(21)Application number : 10-161663

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

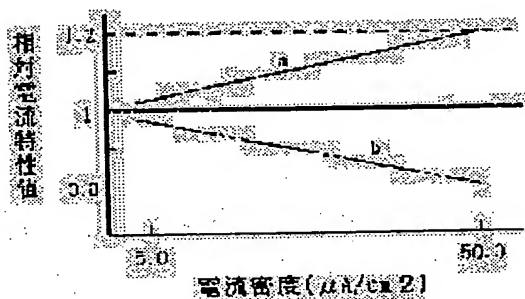
(22)Date of filing : 10.06.1998

(72)Inventor : HIDA TAKASHI  
NOGUCHI YASUNOBU  
TANAKA KANJI

## (54) BLUE-EMITTING PHOSPHOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a blue-emitting phosphor having excellent electric current characteristics and scarcely deteriorating brightness.

SOLUTION: A phosphor for color cathode ray tubes has the following requirements. (1) The phosphor is expressed by the formula:  $\text{ZnS: Ag, M, Al}$ . (2) The M in the formula is one or two of Cu and Au. (3) The content of the Ag is 200-50,000 ppm based on the phosphor. (4) The content of the Al is 50-1,500 ppm. (5) The crystal structure has a hexagonal system structure in an amount of  $\geq 50\%$ . (6) The content of the M is 0.1-10 ppm.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-349937

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) IntCl.<sup>6</sup>

C 0 9 K 11/56

H 0 1 J 29/20

識別記号

C P C

F I

C 0 9 K 11/56

H 0 1 J 29/20

C P C

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-161663

(22) 出願日 平成10年(1998) 6月10日

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 肥田隆司

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 野口泰延

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 田中寛治

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 青色発光蛍光体

(57) 【要約】

【目的】 電流特性に優れ、輝度劣化の少ない青色発光蛍光体を提供する。

【構成】 カラー陰極線管用蛍光体であって、下記の要件を有する。

①一般式が、 $ZnS : Ag, M, Al$ で表され、

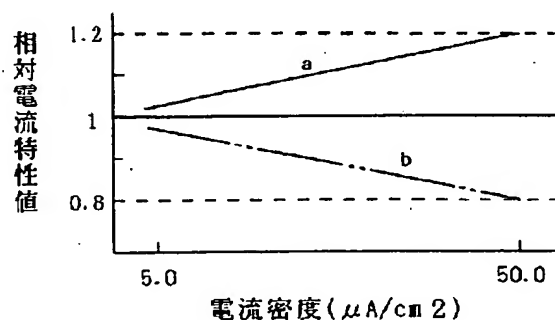
②この一般式においてMはCu、Auのうちの1種或いは2種であり、

③蛍光体に対してAgの含有量が200~50000ppmの範囲にあり、

④Alの含有量が50~1500ppmの範囲にあり、

⑤結晶構造の50%以上が六方晶系であり、

⑥Mの含有量が0.1~10ppmの範囲にあることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の①～⑥の構成を有する青色発光蛍光体。

## ① 一般式が、

$ZnS : Ag, M, Al$ で表され、

② この一般式においてMはCu、Auのうちの1種或いは2種の元素であり、

③ 蛍光体全量に対しAgの含有量が200～50000ppmの範囲にあり、

④ Alの含有量が50～1500ppmの範囲にあり、

⑤ 結晶構造の50%以上が六方晶系であり、

⑥ Mの含有量が0.1～10ppmの範囲にあることを特徴とする青色発光蛍光体。

【請求項2】結晶構造が全て六方晶系であることを特徴とする請求項1記載の青色発光蛍光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、主として高電圧、高電流で使用される投射管又はカラー陰極線管などに使用される青色発光蛍光体に関し、特にAgと、Cu、Auの何れかまたは両方と、Alとで付活された青色発光硫化亜鉛蛍光体の改良に関する。更に詳しくは励起エネルギーに対する電流特性及び輝度劣化が極めて良好な青色発光硫化亜鉛蛍光体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、カラーブラウン管やディスプレイ管、或いは投射管は、大型化、超高精細化が進んでおり、それに伴って蛍光体には発光輝度を高くすることが要求されている。そのため、蛍光体を励起する電子線の電流密度を高くして、高い領域で使用されている。従って、蛍光体には優れた電流特性が要求されている。時に投射管に使用される蛍光体には、極めて優れた電流特性が要求される。

【0003】電流特性とは、蛍光体膜を刺激する電子線の電流密度の増加に対して、発光輝度が増加する特性である。電流特性が悪い蛍光体は、高電流密度域で、発光輝度が直線的に増加しない。言い替えると、蛍光体を強く励起した状態で発光輝度が高くならない。特に投射管用蛍光体は、その使用において高い電流密度にさらされるため、輝度特性、電流特性が重視される。

【0004】青色発光蛍光体として、従来から用いられている $ZnS : Ag, Al$ 蛍光体では、上記を満足できるものでなく、その改善策として立方晶系と六方晶系のふたつの結晶構造を含む $ZnS : Ag, Al$ が開発されている(特開昭62-95378)。この蛍光体は、硫化亜鉛を母体とし、付活剤として、銀とアルミニウムを用いている。銀とアルミニウムの付活量は、銀を500～2000ppmとし、アルミニウムを250～1500ppmとしている。この蛍光体は、六方晶系の含有率を0～12%の範囲に調整している。

【0005】また、六方晶系を50%以上含む硫化亜鉛カ

ドミウム蛍光体も開発されている(特許第2561144号)。

この蛍光体は、 $ZnS$ の一部を $CdS$ で置換している。銀とアルミニウムの付活量は、銀は200～50000ppmとし、アルミニウムを100～50000ppmとしている。

【0006】しかしながら、前記の青色発光蛍光体は、投射管用蛍光体としてまだ十分満足な蛍光体とは言えず、更なる高輝度、高電流特性の蛍光体が望まれている。

## 【0007】

10 【発明が解決しようとする課題】本願発明の目的は、前記問題点である輝度特性、電流特性の良好な青色発光蛍光体を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、結晶構造の50%以上を六方晶系が占める高温型硫化亜鉛蛍光体 $ZnS : Ag, Al$ におけるAg多量付活品について種々研究を行った結果、Cu或いはAuを特定量付活することで、高輝度であり且つ電流特性が向上することを見だし本発明を完成させるに至った。

20 【0009】本発明の青色発光蛍光体は、下記の①～⑥の構成を有することを特徴とする。すなわち、

① 一般式が、 $ZnS : Ag, M, Al$ で表され、

② この一般式においてMはCu、Auのうちの1種或いは2種の元素であり、

③ 蛍光体全量に対しAgの含有量が200～50000ppmの範囲にあり、

④ Alの含有量が50～1500ppmの範囲にあり、

⑤ 結晶構造の50%以上が六方晶系であり、

⑥ Mの含有量が0.1～10ppmの範囲にあることを特徴とする。

30 【0010】また、本発明の青色発光蛍光体は、母体の $ZnS$ の結晶構造の50%以上が六方晶系であればその効果が発現するが、その結晶構造の全てが六方晶系であると効果が大きくなるので好ましい。

## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明は、結晶構造の50%以上を六方晶系が占める硫化亜鉛蛍光体 $ZnS : Ag, Al$ におけるAg多量付活品に、微量のCu、Au、又はCuとAuを付活させることにより、電流特性が良好な青色発光

40 蛍光体を得ることができる。

【0012】従来より、CRT等に用いられる青色発光蛍光体には、硫化亜鉛蛍光体 $ZnS : Ag, Al$ が使用され、その電流特性を良くするために、Agの多量付活が行われている。本発明においても、付活剤Ag及び共付活剤Alは、基本的に多量付活される。具体的には、一般のカラー用陰極線管には、Ag含有量は200ppm前後であるが、高電流領域で励起される投射管用の蛍光体においては、少なくともAg含有量が300ppm付活され、電流特性を良好にしている。上記一般式の蛍光体におけるAgの含有量は、200～50000ppmの範囲が好ましく、さらに

好ましくは280～1500ppmの範囲である。また、A1の含有量は、50～1500ppmの範囲が好ましい。

【0013】なぜならば、Agの含有量が200ppm以下及び50000ppm以上であるとその有効性が低く、A1の含有量も同様に50ppm以下及び1500ppm以上であるとその有効性が低くなるからである。

【0014】硫化亜鉛は、一般に、焼成温度に応じて立方晶系或いは六方晶系の何れか、または混在した結晶構造を持つと言われているが、その結晶構造は通常1020～1030℃付近の極めて狭い温度範囲で立方晶系から六方晶系へと転移する。本発明の硫化亜鉛蛍光体は、結晶構造のうち、六方晶系の占める割合が50%以上が好ましく、さらに好ましくは80%以上であり、焼成温度を制御することによりこの割合を変えることができる。

【0015】図1にCuを5ppm付活させたときの、電流密度に対する相対電流特性値を示す。この明細書で用いられる相対電流特性値とは、次のようにして求める。まず、それぞれの蛍光体について電流特性値を求める。ここで、電流特性値とは、電子銃の加速電圧を27kVとし、電流密度が50 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>の時の輝度Y<sub>0</sub>(%)を、電流密度が5 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>の時の輝度Y<sub>1</sub>(%)で割った値である。こうして求めた電流特性値を、基準蛍光体の六方晶系の硫化亜鉛蛍光体(Cu、Auなし)の電流特性値で除した値が相対電流特性値である。尚、図1中の相対電流特性値=1は基準蛍光体である。

【0016】電流密度を5 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>から50 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>まで変化させた場合、理想的な蛍光体であって直線的に発光輝度が増加するものは、電流特性値が10となる。実際の蛍光体は、電流密度の変化量に対して直線的に増加するものではなく、50 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>以下で輝度飽和を起こすので、電流特性値は10以下の数値となる。ここでいう相対電流特性値は、基準の蛍光体の電流特性値との相対値であるので、相対電流特性値が1よりも大きいほど、基準蛍光体よりも優れた蛍光体となる。

【0017】図1の曲線aは六方晶系100%である本発明の硫化亜鉛蛍光体、曲線bは立方晶系100%である従来の硫化亜鉛蛍光体の相対電流特性値をそれぞれ示している。この図から明らかなように、従来の立方晶系100%の硫化亜鉛は、Cuを付活させても電流特性は改善されないが、本発明の六方晶系100%の硫化亜鉛はCuを付活させることにより、電流特性が改善されていることがわかる。

【0018】また、図2は、六方晶系の含有量に対する相対電流特性値を示している。前述の図1の電流密度50 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>の条件で、六方晶系と立方晶系の割合を変化させたときの相対電流特性値を示している。

【0019】この図2の曲線cから明らかなように、この発明の硫化亜鉛蛍光体は、六方晶系の含有率の増加とともに相対電流特性値が増加している。そして、六方晶系の含有率が50%をこえる付近から相対電流特性値が1を

超え、効果が現れていることを示し、更に、全てが六方晶系になると著しく改善されることがわかる。

【0020】なお、この明細書において、六方晶系の含有率(%)とは、X線回折図において下記の式で算出した値である。

【0021】 $H(\%) = 1.69B / (A + 0.69B)$

【0022】(式中、H：六方晶系のZnSの含有率、A：六方晶系と立方晶系のZnSの重なった回折線の高さ、B：2Q=51.7°の六方晶系の回折線の高さ)

10 【0023】上記式は、下記のW.A.Stewardの式から誘導したものである。

【0024】 $R = B/A = H / 1.69 - 0.69H$

【0025】また、前記一般式ZnS：Ag、M、A1(但し、MはCu、Auのうちの1種或いは2種の元素である)で表される本発明の硫化亜鉛蛍光体におけるCuの含有量は、蛍光体全量に対し0.1～100ppmの範囲であり、さらに好ましくは、0.5～10ppmの範囲である。また、Auの含有量もCuと同様に蛍光体全量に対し0.1～10ppmの範囲であり、さらに好ましくは、0.5～10ppmの範囲である。

20 【0026】なぜならば、Cu、Auの含有量が0.1ppm未満であると有効性が低く、10ppmをこえると色純度が悪くなるためである。

【0027】さらに、この発明の硫化亜鉛蛍光体は、優れた電流特性に加えて、輝度劣化も優れているという特徴を有する。図3は、強制劣化特性を示している。曲線dは本発明の硫化亜鉛蛍光体で、Cuを5ppm付活させたものの、曲線eは従来のCuを含まない六方晶系硫化亜鉛蛍光体である。強制劣化特性は、加速電圧27kVで、電子銃の電流密度が42 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>という、実際の使用状態に比べて極めて高い電流密度で蛍光膜を励起して短時間に劣化させた。一定時間強制劣化させ、強制劣化試験の前後で輝度を測定して、輝度の変化を比較した。輝度の測定には、蛍光体の加速電圧を27kV、電流密度を0.5 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>とした。強制劣化試験前の蛍光体膜の輝度を100%とし、強制劣化試験後の蛍光体膜の輝度を測定して、その相対輝度を百分率で表した。強制劣化試験において、全く輝度低下のない蛍光体は、図3において、相対発光輝度が常に100%である横の水平線となる。劣化の激しい蛍光体ほど、右下がりの曲線となる。

30 【0028】図3の曲線dからも明らかなように、本発明の硫化亜鉛蛍光体は従来の蛍光体に比べ、輝度劣化が少なくなっている。

【0029】

【実施例】実施例で本発明の製造方法を詳説するが、以下に示す実施例は、本発明を具体化する一例を示すものであり、本発明を拘束するものではない。

【0030】この発明の青色発光蛍光体以下に述べる方法で製造できる。

50 【0031】(原料調製工程) 蛍光体原料として

(イ) 原料母体としてZnS(硫化亜鉛生粉)

(ロ) 付活剤としてAg, Cu, Auの塩化物塩、硫酸塩、硝酸塩

(ハ) 共付活剤としてAlの塩化物塩、硫酸塩、硝酸塩を使用し、必要ならばCl, Br, I, Fのアンモニウム塩のうち少なくとも1種を使用する。

(ニ) 雰囲気調整剤として硫黄粉末、炭素粉末などを使用する。

(ホ) 結晶性強化剤として $H_3BO_3$ 、 $CeCO_3$ 、 $TiO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $GeO_2$ などを使用してもよい。

【0032】(原料焼成工程) 上記原料を最適量混練し、100~110°Cで乾燥し、得られた蛍光体原料混合物を\*

\* 石英ルツボ、石英管等の耐熱性容器に充填して焼成を行う。焼成は硫化水素雰囲気、硫黄蒸気雰囲気、二酸化炭素雰囲気の硫化性雰囲気中で行う。焼成温度は1040~1100°Cに調整される。焼成時間は焼成温度、蛍光体原料混合物の量等により異なるが、1~8時間の間に調整される。

【0033】(後処理工程) 焼成後、得られた焼成物を充分水洗し、100~110°Cで乾燥させ、フルイにかけ、本発明の蛍光体を得る。

【0034】以上の工程で製造される蛍光体の具体例をいかに説明する。

【0035】

#### 【実施例1】

##### (原料調製工程)

下記の原料を用意する。

硫化亜鉛生粉	ZnS	1000g
硫酸銅	$CuSO_4$	0.006g
硫酸銀	$Ag_2SO_4$	0.94g
硫酸アルミニウム18水	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	1.85g
硫酸カリウムアルミニウム	$KAl(SO_4)_2$	0.78g
塩化アンモニウム	$NH_4Cl$	0.4g
硫黄	S	60g

上記原料を充分混合する。

【0036】混合された蛍光体原料を、石英ルツボに詰め、これを炉に入れて、焼成温度1020°Cで2時間焼成する。

【0037】焼成品をルツボから取り出し、水洗した \*

※後、フルイにかけて、ZnS:Ag, Cu, Alで示される組成の硫化亜鉛蛍光体を得た。得られた硫化亜鉛蛍光体は、Agを630ppm、Cuを2.4ppm、Alを210ppm含んでおり、六方晶系は50%であった。

【0038】

#### 【実施例2】

##### (原料調製工程)

下記の原料を用意する。

硫化亜鉛生粉	ZnS	1000g
硫酸銅	$CuSO_4$	0.006g
硫酸銀	$Ag_2SO_4$	0.94g
硫酸アルミニウム18水	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	1.85g
硫酸カリウムアルミニウム	$KAl(SO_4)_2$	0.78g
塩化アンモニウム	$NH_4Cl$	0.4g
硫黄	S	60g

上記原料を充分混合する。

【0039】混合された蛍光体原料を、石英ルツボに詰め、これを炉に入れて、焼成温度1080°Cで2時間焼成する。

【0040】焼成品をルツボから取り出し、水洗した ★

★後、フルイにかけて、ZnS:Ag, Cu, Alで示される組成の硫化亜鉛蛍光体を得た。得られた硫化亜鉛蛍光体は、Agを640ppm、Cuを2.5ppm、Alを213ppm含んでおり、六方晶系は100%であった。

【0041】

#### 【実施例3】

##### (原料調製工程)

下記の原料を用意する。

硫化亜鉛生粉	ZnS	1000g
硫酸銅	$CuSO_4$	0.013g
硫酸銀	$Ag_2SO_4$	0.94g
硫酸アルミニウム18水	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	1.85g
硫酸カリウムアルミニウム	$KAl(SO_4)_2$	0.78g

塩化アンモニウム	$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.4g
硫黄	S	60g

上記原料を充分混合する。

【0042】混合された蛍光体原料を、石英ルツボに詰め、これを炉に入れて、焼成温度1080°Cで2時間焼成し、以後、実施例2と同様にして、 $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Al}$ \*

\*で示される組成の硫化亜鉛蛍光体を得た。得られた硫化亜鉛蛍光体は、Agを640ppm、Cuを5.2ppm、Alを208ppm含んでおり、六方晶系は100%であった。  
【0043】

#### 【実施例4】

##### (原料調製工程)

下記の原料を用意する。

硫化亜鉛生粉	ZnS	1000g
硫酸銅	$\text{CuSO}_4$	0.019g
硫酸銀	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	0.94g
硫酸アルミニウム18水	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	1.85g
硫酸カリウムアルミニウム	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	0.78g
塩化アンモニウム	$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.4g
硫黄	S	60g

上記原料を充分混合する。

【0044】混合された蛍光体原料を、石英ルツボに詰め、これを炉に入れて、焼成温度1080°Cで2時間焼成し、以後、実施例2と同様にして、 $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Al}$ \*20

\*で示される組成の硫化亜鉛蛍光体を得た。得られた硫化亜鉛蛍光体は、Agを640ppm、Cuを7.5ppm、Alを209ppm含んでおり、六方晶系は100%であった。  
【0045】

#### 【実施例5】

##### (原料調製工程)

下記の原料を用意する。

硫化亜鉛生粉	ZnS	1000g
硫酸銅	$\text{CuSO}_4$	0.013g
塩化金	$\text{AuCl}_3$	0.018g
硫酸銀	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	0.89g
硫酸アルミニウム18水	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	1.85g
硫酸カリウムアルミニウム	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	0.78g
塩化アンモニウム	$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.4g
硫黄	S	60g

上記原料を充分混合する。

【0046】混合された蛍光体原料を、石英ルツボに詰め、これを炉に入れて、焼成温度1080°Cで2時間焼成し、以後、実施例2と同様にして、 $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Au}, \text{Al}$ で示される組成の硫化亜鉛蛍光体を得た。得られ★

★た硫化亜鉛蛍光体は、Agを600ppm、Cuを5.0ppm、Auを0.4ppm、Alを196ppm含んでおり、六方晶系は100%であった。  
【0047】

#### 【比較例1】

##### (原料調製工程)

下記の原料を用意する。

硫化亜鉛生粉	ZnS	1000g
硫酸銀	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	0.94g
硫酸アルミニウム18水	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	1.85g
硫酸カリウムアルミニウム	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	0.78g
塩化アンモニウム	$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.4g
硫黄	S	60g

上記原料を充分混合する。

【0048】混合された蛍光体原料を、石英ルツボに詰め、これを炉に入れて、焼成温度1080°Cで2時間焼成し、以後、実施例2と同様にして、 $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Al}$ で示される組成の硫化亜鉛蛍光体を得た。得られた硫化亜鉛

蛍光体は、Agを640ppm、Alを218ppm含んでおり、六方晶系は100%であった。

【0049】これら実施例と従来例の発光特性評価結果を表1に示す。

【0050】

【表1】

		実施例					比較例
		1	2	3	4	5	1
Ag含有量 (ppm)		630	640	640	640	600	640
Al含有量 (ppm)		210	213	208	209	196	218
M含有量	Cu(ppm)	2.4	2.5	5.2	7.5	5.0	—
	Au(ppm)	—	—	—	—	0.4	—
CIE色度表示	x	0.156	0.156	0.157	0.158	0.158	0.155
	y	0.050	0.046	0.053	0.069	0.061	0.031
相対輝度 Y (%)		110.3	111.4	120.8	126.1	110.2	100.0
六方晶系含有率 (%)		50	100	100	100	100	0
輝度劣化特性 (%)		91.2	93.1	93.4	93.2	93.4	90.2
相対電流特性値		1.10	1.30	1.31	1.30	1.29	1.00

## 【0051】

【発明の効果】硫化亜鉛蛍光体  $\text{ZnS} : \text{Ag}$ , Alにおいて、本発明のように、結晶構造の50%以上を六方晶系が占めるAg多量付活硫化亜鉛蛍光体に、Cu、Auまたは、CuとAuを微量付活させることにより、相対電流特性に優れ、また、輝度劣化の少ないという、従来の硫化亜鉛蛍光体に比較して極めて優れた発光特性を示した。

【図面の簡単な説明】

\*

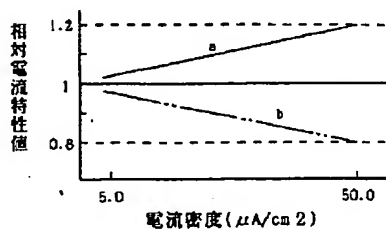
\*【図1】 本発明の六方晶系100%の硫化亜鉛蛍光体

と、従来の立方晶系100%の硫化亜鉛蛍光体に、それぞれCuを5ppm付活させたときの、電流密度に対する相対電流特性値の関係を表したグラフ

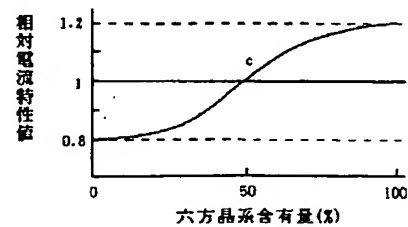
【図2】 本発明の硫化亜鉛蛍光体に含まれる六方晶系含有率と相対電流特性の関係を表したグラフ

【図3】 強制輝度劣化特性を示すグラフ

【図1】



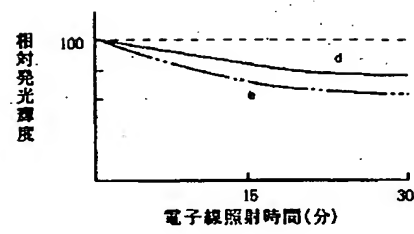
【図2】



REST AVAILABLE COPY



【図3】



BEST AVAILABLE COPY